

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287326

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
C 0 8 K 3/00		7242-4J		
C 0 8 L 79/08	L R B	9285-4J		
H 0 5 K 1/03	J	7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-76520

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 山森 義之

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 笹嶋 秀明

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 中尾 俊夫

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリアミック酸フィルムおよびそれを用いたフレキシブルプリント回路基板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 ポリアミック酸100重量部と熱伝導性充填剤20~80重量部からなるポリアミック酸フィルム、及びこれと導体箔とを圧着し、離型フィルムを剥離した後イミド化を完結させるフレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

【効果】 接着剤層のない2層フレキシブルプリント回路基板の本来持っている耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、電気特性を低下させることなく、所定の厚みを有し、また必要により孔加工されたフィルム層を有する熱放散性の優れたフレキシブルプリント回路用基板を得るためのポリアミック酸フィルムを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミック酸100重量部と熱伝導性充填剤20～80重量部からなることを特徴とするポリアミック酸フィルム。

【請求項2】 所定の開孔部を有する請求項1記載のポリアミック酸フィルム。

【請求項3】 ポリアミック酸フィルムが必要により所定の開孔部を有し、離型フィルム上に設けられている請求項1又は請求項2記載のポリアミック酸フィルム。

【請求項4】 請求項3で得られたポリアミック酸フィルムと導体箔とを圧着し、離型フィルムを剥離した後イミド化を完結させることを特徴とするフレキシブルプリント回路用基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着剤層を持たない2層フレキシブルプリント回路板において、熱放散性の充填剤を含み、必要により孔加工されたポリアミック酸フィルム及びこれを用いて熱放散性の優れたフレキシブルプリント回路用基板を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のフレキシブルプリント回路用基板は、電子機器の小型・軽量化が進むにつれ、ますます用途が拡大し、最近では従来の様な配線基板としてだけでなく、TAB用キャリアテープの様な支持フィルムに穴のあいた熱放散性の良い基板の利用も増大してきている。

【0003】このような、支持フィルム層に孔加工がされ、かつ導体配線を有する熱放散性の良いフレキシブルプリント回路用基板の製造方法としては、予め熱伝導性充填剤を含む支持フィルム層にパンチング等で孔加工を行い、接着剤を用いて導体層を貼付させた後、配線回路を形成する方法や、導体層に熱伝導性充填剤を含有するポリアミック酸溶液を直接塗布し、乾燥・イミド化を行うか、熱伝導性充填剤を含む支持フィルム層に蒸着法やスパッタリング法によって導体層を形成した後、レーザーあるいは強アルカリ性溶液によって支持フィルム層に孔加工を行い、その後配線回路を形成する方法が用いられている。

【0004】しかし、従来用いられているこれらの方法においては、それぞれに耐熱性、密着力、加工性、耐薬品性に欠点を有している。先ず、接着剤層を持つ3層フレキシブルプリント回路用基板では、接着剤層の耐熱性が低いため、支持フィルムにポリイミドを用いても、フレキシブルプリント回路用基板としての耐熱性は接着剤層の耐熱性によって決定されるという欠点を有している。導体層を蒸着やスパッタリング法で形成した場合、支持フィルム層と導体層の密着力が低いという欠点、あるいは樹脂層を厚くしていった場合、例えば直接ポリアミック酸を塗布・乾燥させ、厚膜を形成させるとイミド

化に伴う収縮による応力が導体層の支持力を上回り、乾燥中に大きなカールを生じる。一方、導体層にポリアミック酸溶液を直接何度か繰り返し塗布・乾燥し、さらにイミド化すると工程中のカールは軽減されるが、導体層に近い部分と導体層の反対側の部分では熱履歴が異なるためフィルム中のイミド化率及び溶剤残留量に差が生じ、銅箔エッチング後のフィルムのカール・寸法変化率等が大きくなる。またレーザーを用いる場合、特にエキシマレーザーは微細加工性に優れ銅箔へのダメージも少ないが、強固なイミド結合を切断しなければならず、加工に時間を要し生産性が低いため、ランニングコストが高い、あるいは充填剤とポリイミドフィルムとの加工速度の違いからフィルムを均一に孔加工することが難しいといった問題点を有している。イミド化後にアルカリエッチング可能な分子構造をもつポリイミドは、耐溶剤性が若干落ち、かつエッチング液として強アルカリ性溶液を用いるために危険性が高く、また安易に廃液処理ができないという欠点を有している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、接着剤層のない2層フレキシブルプリント回路板の本来持っている耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、電気特性を低下させることなく、所定の厚みを有し、また必要により孔加工されたフィルム層を有する熱放散性の優れたフレキシブルプリント回路用基板を得るためのポリアミック酸フィルム、及びこれを用いて該基板を製造する方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリアミック酸100重量部と熱伝導性充填剤20～80重量部からなることを特徴とするポリアミック酸フィルム、及びこれと導体箔とを圧着し、離型フィルムを剥離した後イミド化を完結させることを特徴とするフレキシブルプリント回路用基板の製造方法である。

【0007】本発明におけるポリアミック酸は、通常ジアミンと酸無水物とを反応させることにより得られる。ジアミンとしては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテルなどを、酸無水物としては、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【0008】本発明で使用される熱伝導性充填剤としては、耐熱性があり、熱伝導性、絶縁性に優れる充填剤であれば特に限定されないが、一般に石英（結晶性シリカ）、石英ガラス、クリストバル石等のシリカ類、カーボンランダム、炭化ほう素、窒化ほう素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の非酸化物タイプのセラミック微粉

末、アルミナ、酸化チタン、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物が望ましい。

【0009】本発明における熱伝導性充填剤の含有量は、ポリアミック酸樹脂固形分100重量部に対して20～80重量部、好ましくは30～60重量部である。20重量部未満では熱放散性が十分でなく、また80重量部を超えるとフィルム形成能に影響を及ぼし、引張強度、柔軟性等のフィルム特性が低下する。

【0010】離型フィルムとして用いることのできる材料としては、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエーテルサルフォン、ポリイミド、ポリエチレン等のプラスチックフィルムが挙げられる。またアルミニウム箔等の金属箔を用いることもできる。

【0011】導体箔として用いることのできる材料としては、銅、アルミニウム、コンスタンタン、ニッケル等の金属箔が挙げられる。

【0012】本発明において、離型フィルム上に熱伝導性充填剤を含む半硬化状態のポリアミック酸フィルムを形成する方法は、離型フィルム上にロータリーコーター、ナイフコーター、ドクターブレード、フローコーター等の公知の塗布手段で離型フィルム上端から0～100 $\mu$ mの均一な厚さに流延塗布した後、加熱乾燥することにより得ることが出来る。また、離型フィルム上に形成させた半硬化状態の熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸フィルムと、さらに他の離型フィルム上に形成された同一組成または異なる組成の熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸フィルムとを、アミック酸フィルム面を合わせて、必要によりこの間に必要により熱伝導性充填剤を含むアミック酸フィルムを所定の枚数挿入して加熱・圧着し、厚みの厚い熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸フィルムを得ることも出来る。

【0013】離型フィルム上に熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸溶液を塗布し、タックフリー状態になるまで乾燥し、必要に応じてポリアミック酸の面同士を重ねられるように、離型フィルムを剥離したポリアミック酸フィルムを所定の枚数間に挿入してより厚いポリアミック酸フィルムを得、また圧着後片側の離型フィルムを剥し、同様のことを繰り返して更に厚いものを得ることも出来る。

【0014】次に、その離型フィルムのついた熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸フィルムを通常の方法、例えば、打ち抜き、切断、アルカリエッチング、レーザー等によって離型フィルムと共に或はポリアミック酸フィルムのみを開孔させて孔加工を行う。孔加工が終了した後、導体箔もしくはフレキシブルプリント回路基板にポリアミック酸フィルムを加熱・圧着後、離型フィルムを剥離し、充分にイミド化を行う。

【0015】本発明において、ポリアミック酸フィルムの状態におけるイミド化率は10～50%、望むべくは20～40%が望ましい。熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸

溶液を乾燥させ、半硬化状態のポリアミック酸フィルムを形成させる条件としては、80～200℃、5～30分が適当である。これより温度が低く時間が短い場合、導体箔と加熱圧着する際、流動性が大きく、開孔部でのにじみ、しみ出しが大きく、フィルム厚のバラツキも大きくなり、イミド化後の寸法変化が大きくなる。またこれより温度が高く時間が長い場合導体箔と加熱・圧着する際、流動性が小さすぎ、導体箔とのピール強度が低下し、ボイドの発生が多くなる。アミック酸1枚の塗布厚みとしては、イミド化後の厚み50 $\mu$ m以下が適当である。これより厚い場合は、イミド化に伴う収縮による応力が離型フィルムの支持力を上回り、乾燥中に大きなカールを生じさせる。またフィルム層が厚いため溶剤の蒸発速度が遅く、生産性が著しく低下する。ポリアミック酸フィルム同士を導体箔に加熱・圧着する条件としては、プレス形式の場合は70～200℃、5～100kg/cm<sup>2</sup>、5～30分、ロール式ラミネータの場合は70～200℃、1～50kg/cm、0.1～10m/分の条件が適当であり、特に温度としてはポリアミック酸フィルムの乾燥温度より10～30℃低い温度で実施することが揮発物の発生もなく望ましい。

【0016】

【作用】本発明において、離型フィルム上に形成された必要により開孔部を有する熱伝導性充填剤を含有するポリアミック酸の半硬化状態のフィルムを用い、導体箔と加熱・圧着し、イミド化を完結させることにより、容易にかつ安価に、生産性・収率よく必要により支持フィルム層に孔を有する熱放散性の優れた2層フレキシブルプリント回路用基板を得ることが出来る。

【0017】

【実施例】

(実施例1) 温度計、攪拌装置、還流コンデンサー及び乾燥窒素ガス吹込み口を備えた4つ口セパラブルフラスコに、精製した無水のパラフェニレンジアミン108gと4,4'-ジアミノジフェニルエーテル200gをとり、これに無水のN-メチル-2-ピロリドン90重量%とトルエン10重量%の混合溶剤を、全仕込原料中の固形分割合が20重量%になるだけの量を加えて溶解した。乾燥窒素ガスは反応の準備段階より生成物取り出しまでの全工程にわたり流しておいた。次いで、精製した無水の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物294gとピロメリット酸二無水物218gを攪拌しながら少量ずつ添加するが、発熱反応であるため、外部水槽に約15℃の冷水を循環させてこれを冷却した。添加後、内部温度を20℃に設定し、5時間攪拌し、更に熱伝導性充填剤として平均粒径3 $\mu$ mの結晶性シリカをポリアミック酸固形分に対して40重量%を加え、1時間攪拌し反応を終了して熱伝導性充填剤を含有したポリアミック酸溶液を得た。

【0018】市販のポリエステルフィルム上に、この熱伝導性充填剤を含有したポリアミック酸溶液をスピナーでイミド化後の厚みが25 $\mu$ mになるように塗布し、11

0℃、15分乾燥を行い、離型フィルムのついた熱伝導性充填剤を含むポリアミック酸フィルムを得た。次に、このポリアミック酸フィルム面同士が向かい合うように重ね合わせ、プレスを用いて、100℃、20kg/cm<sup>2</sup>で、10分間、加熱・圧着を行った後、金型を用いて孔加工を行い、片面側の離型フィルムを剥し、市販の銅箔粗化面上にポリアミック酸フィルム面を重ね合わせ、90℃、40kg/cm<sup>2</sup>、15分加熱・圧着を行った。その後、離型フィルムを剥し、380℃で1時間加熱を行い、イミド化を完結した。得られた2層フレキシブルプリント回路用基板の特性は、通常の方法で銅箔上に直接塗布、乾燥、イミド化を行い作製したものと同等以上の特性を有していた。

【0019】（実施例2）実施例1と同様のポリアミック酸溶液を用い、同様の結晶性シリカをポリアミック酸樹脂の固形分に対して70重量%を加え、1時間攪拌し反応を終了して熱伝導性充填剤を含有したポリアミック酸溶液を得た。その後は実施例1と同様の方法で2層フレ\*

表1

	引張強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	熱伝導率 (cal/cm·s℃)
実施例1	26	28	22×10 <sup>-4</sup>
実施例2	18	20	32×10 <sup>-4</sup>
比較例1	35	45	9×10 <sup>-4</sup>
比較例2	5	3	40×10 <sup>-4</sup>

【0024】表1から、本発明のフィルムはフィルム物性を保ちながら熱伝導性も両立しているのに対し、熱伝導充填剤がないと熱伝導が十分でないのはもちろんのこと、充填剤を入れすぎてもフィルム特性が劣化し、フレキシブルプリント回路用基板としては適当でないことが分かる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、必要により支持フィル

\* キシブルプリント回路用基板を得た。

【0020】（比較例1）実施例1と同様のポリアミック酸溶液を用い、同様の結晶性シリカをポリアミック酸樹脂に熱伝導性充填剤を入れずに反応を終了してポリアミック酸溶液を得た。その後は実施例1と同様の方法で2層フレキシブルプリント回路用基板を得た。

【0021】（比較例2）実施例1と同様のポリアミック酸溶液を用い、同様の結晶性シリカをポリアミック酸固形分に対して100重量%を加え、1時間攪拌し反応を終了して熱伝導性充填剤を含有したポリアミック酸溶液を得た。その後は実施例1と同様の方法で2層フレキシブルプリント回路用基板を得た。

【0022】実施例および比較例で得られた2層フレキシブルプリント回路用基板から銅箔をエッチングしたフィルムの物性を表1に示す。

【0023】

【表1】

30 ムに孔を有する、熱伝導性充填剤を含有した2層フレキシブルプリント回路用基板を得ることができ、さらにイミド化完結後も他の特性を損なうことなく熱放散性に優れる基板を得ることができた。本発明は、連続シートを用いたフレキシブルプリント回路基板の連続工程にも容易に適用できるなど、工業的な孔加工された熱放散性の良いフレキシブルプリント回路用基板の製造方法として好適なものである。